

Photo:chromic spiro:oxazine compounds

Patent number: DE19643773
Publication date: 1998-04-30
Inventor:
Applicant: TSCHOCHNER ROLFHEINZ (DE)
Classification:
- international: C09B19/00; C07D498/20; C09K9/02; C08J3/20; C08K5/35; C09D11/02; C09D11/16; C09D17/00; D06P1/44; A61K7/00; C07D498/20; C07D209/00; C07D265/00; C09B19/00; A61K7/043; A61K7/13; A61K7/027; A61K7/02
- european: C09B19/00; C09D7/00P; C09D11/00B; C09K9/02
Application number: DE19961043773 19961023
Priority number(s): DE19961043773 19961023

Report a data error here

Abstract of DE19643773

Use of a photochromic spirooxazine compound (I) as light- sensitive dye for reversibly changing the colour and/or the colour depth of products selected from textiles, plastics, lacquers, paints, body care and make-up preparations, prints, proofs and costume jewellery.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 196 43 773 A 1

21 Aktenzeichen: 196 43 773.3
22 Anmeldetag: 23. 10. 96
43 Offenlegungstag: 30. 4. 98

51 Int. Cl.⁶:
C 09 B 19/00
C 07 D 498/20
C 09 K 9/02
C 08 J 3/20
C 08 K 5/35
C 09 K 9/02
C 09 D 11/02
C 09 D 11/16
C 09 D 17/00
D 06 P 1/44
A 61 K 7/00

DE 196 43 773 A 1

// (C07D 498/20, 209:00,265:00)C09B 19/00,A61K 7/043, 7/13,7/027,7/02

- 71 Anmelder:
Tschochner, Rolfheinz, 80333 München, DE
- 74 Vertreter:
H. Weickmann und Kollegen, 81679 München
- 72 Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden
- 56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 36 22 871 C2
DE 195 15 371 A1
DE 37 39 415 A1
DE 33 10 388 A1
DE 29 36 255 A1
DE-OS 19 54 220
DE-OS 19 27 849
GB 22 70 321 A
GB 21 90 088 A
US 54 30 146
US 52 46 989
US 52 08 132
US 48 51 471
US 43 42 668
US 43 42 668
US 42 15 010
US 35 78 602
US 35 78 602
US 34 35 033
EP 04 07 237 B1

EP 02 45 020 B1
EP 04 02 228 A2
EP 03 46 484 A1
EP 03 21 563 A1
EP 01 71 909 A1
EP 01 46 135 A1
WO 89 07 104 A1
WO 87 00 524 A2

GAUDE', Didier, et.al.: Photochromisme des
spiropyranes, I. Etude de la photodégradation
de dérivés indoliniques substitués et polymériques
In: Bulletin de la Société Chimique de France,
1979, Nr. 9-10, S. II-489 - S. II-498;
Chemical Abstracts, Ref. 103: 62636r, Vol. 103,
1985;
Derwent Abstracts:
Ref. 92-077291/10;
Ref. 91-167620/23;
Ref. 89-282566/39;
Ref. 88-268331/38;
Ref. 95-027855 zu JP 06-313210 A;
Ref. 92-228073 zu JP 03-275789 A;
Ref. 92-093979 zu JP 04-039383 A;
Ref. 91-350042 zu JP 03-234786 A;
Ref. 91-167620 zu JP 03-100091 A;
Ref. 90-168418 zu JP 02-110173 A;
JP Patents Abstracts of Japan,
6-184355 A, C-1258, Oct. 06, 1994, Vol. 18, No. 528;
2-110173 A, C-738, July 09, 1990, Vol. 14, No. 318;
2-164809 A, C-758, Sep. 13, 1990, Vol. 14, No. 427
;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 UV-sensitive Farbstoffe

57 Es wird die Verwendung einer photochromen Spirooxazin-Verbindung als Licht-sensitiver Farbstoff zur reversibel veränderlichen Farbgebung oder/und Farbvertiefung von Produkten, ausgewählt aus der Gruppe Textilien, Kunststoffe, Lacke, Farben, Mittel zur Körper- und Schönheitspflege, Druck und Proof, und Schmuck beschrieben.

DE 196 43 773 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer photochromen Spirooxazin-Verbindung als Licht-sensitiver Farbstoff zur reversibel veränderlichen Farbgebung.

Unter Photochromie versteht man eine durch sichtbares oder durch ultraviolettes Licht hervorgerufene reversible Umwandlung eines Stoffes in einen anderen Zustand, der sich von der Ausgangsverbindung durch seine Farbe (Absorptionsspektrum) unterscheidet. Die Rückreaktion kann dabei z. B. durch Licht anderer Wellenlänge oder durch Wärme ausgelöst werden oder spontan erfolgen. Photochromie wurde bei einer Reihe von Verbindungen beobachtet wie etwa Spiropyranen, Acetaniliden, Aldehydhydrazonen, Fulgiden und Stilbenen. Organische photochrome Substanzen wurden zur Verwendung für Informationsspeicherung und für Silber-freie Photographie vorgeschlagen. Die bisher bekannten photochromen Verbindungen erleiden jedoch häufig rasche Zersetzungs- und Intensitätsverluste, beispielsweise durch Fluoreszenz oder Phosphoreszenz, weshalb sie für diese Anwendungen nur bedingt geeignet sind.

Einen Überblick über photochrome Verbindungen sowie ihre bisherigen Anwendungen gibt H. Dürr (CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, Seiten 1121-1141; Angew. Chem. 101 (1989) 427-454). Darin werden unter anderem Spiropyran und Spirooxazine vorgestellt. Eine UV-Bestrahlung der farblosen oder leicht gelblichen Spiro-Verbindung führt zur Spaltung der C-O-Bindung und somit zu einem offenkettigen Molekül, welches stark im sichtbaren Bereich absorbiert. Es werden auch verschiedene Anwendungsmöglichkeiten photochromer Systeme vorgeschlagen wie etwa die Kontrolle und Messung von Strahlungsintensität, die Kontrastbeeinflussung, die Sonnenenergiekonversion sowie Informationsaufzeichnung und -speicherung.

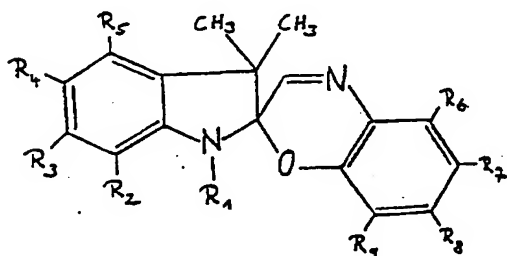
Allerdings sind die bisher bekannten Anwendungsmöglichkeiten für photochrome Systeme beschränkt und für viele der vorgeschlagenen Anwendungen weisen die bisher verfügbaren photochromen Systeme noch nicht die erforderlichen Eigenschaften auf. Aus dem Stand der Technik geht nicht hervor, daß photochrome Verbindungen zur reversiblen Farbgebung von Gebrauchsgegenständen geeignet sind.

Es wäre jedoch wünschenswert, die interessanten Eigenschaften von derzeit verfügbaren photochromen Verbindungen bereits für eine Vielzahl von Produkten zu nutzen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, für ein ausgewähltes photochromes System mit günstigen Eigenschaften in der Praxis nutzbare Anwendungen aufzurufen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung einer photochromen Spirooxazin-Verbindung als Licht-sensitiver Farbstoff zur reversibel veränderlichen Farbgebung oder/und Farbvertiefung von Produkten, ausgewählt aus der Gruppe Textilien, Kunststoffe, Lacke, Farben, Mittel zur Körper- und Schönheitspflege und Schmuck. Überraschenderweise wurde herausgefunden, daß sich photochrome Spirooxazin-Verbindungen zur Anfärbung einer Vielzahl von Substanzen eignen und auf diese Weise Produkte mit vorteilhaften und interessanten Eigenschaften erhalten werden können. Überraschenderweise können photochrome Spirooxazin-Verbindungen zur Farbgebung oder/und Farbvertiefung von Gegenständen des täglichen Gebrauchs eingesetzt werden.

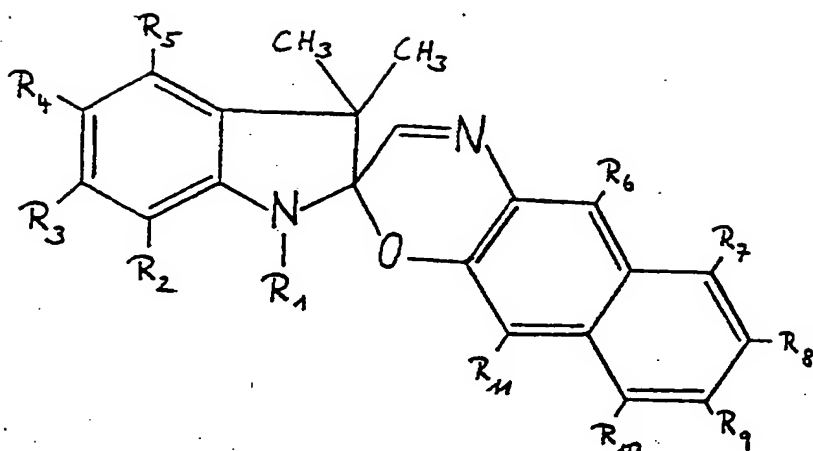
Bevorzugt weist die erfindungsgemäß verwendete Spirooxazin-Verbindung die allgemeine Formel:



auf, worin

$R_1 = H$, C1-C4 Alkyl, gegebenenfalls substituiert mit $COOH$, OH , NH_2 , CN , NO_2 , F , Cl , Br oder/und J , darstellt, R_2 - R_9 unabhängig voneinander H , C1 bis C4 Alkyl, gegebenenfalls substituiert mit $COOH$, OH , NH_2 , CN , NO_2 , F , Cl , Br oder/und J ; Allyl, Carbonyl, eine Estergruppe, eine Amidgruppe oder OCH_3 darstellen oder/und mindestens 2 Reste von R_2 - R_9 ein oder mehrere aliphatische oder aromatische Ringsysteme bilden, die wiederum die oben genannten Substituenten tragen können oder/und Heteroatome wie N , O und/oder S enthalten können. C1-C4-Alkyl bedeutet Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl und tert-Butyl.

Bevorzugt werden Spirooxazine verwendet, bei denen der Rest R_1 CH_3 darstellt. Besonders bevorzugt weisen die Spirooxazine folgende Struktur auf:



worin die Reste R_1 – R_9 wie oben definiert sind. Die Reste R_{10} und R_{11} stehen für dieselben Gruppen wie die Reste R_2 – R_9 . Es handelt sich hierbei um Spirooxazine. R_2 oder/und R_{11} stellen bevorzugt H dar. R_1 ist bevorzugt Methyl.

Spirooxazine weisen eine Reihe von Eigenschaften auf, die sie für die erfindungsgemäße Verwendung besonders geeignet machen. So liegt der Absorptionsbereich von Spirooxazinen für die Spiroform im UV bei ca. 250–400 nm und für die offenkettige Form im sichtbaren Bereich bei ca. 400–800 nm. Spirooxazine weisen eine gute Sensitivität und Reversibilität und eine ausreichend hohe Zyklenzahl auf. Spirooxazine zeichnen sich zudem durch eine hohe photochemische Stabilität aus.

Überraschenderweise ist eine Verarbeitung der photochromen Verbindungen bis zu 180°C möglich, ohne die erwünschten Eigenschaften wesentlich zu beeinflussen.

Die Herstellung von Spirooxazinen ist aus der Literatur bekannt (N.Y. Chu, 4n+2-Systeme: Spirooxazine, in Photochromism-Molecules and Systems, H. Dürr und H. Bouas-Laurent Herausgeber, Elsevier, Amsterdam, (1990), Kapitel 10, US-PS-4,215,010).

Grundsätzlich können Spirooxazine beliebiger Farbe synthetisiert und eingesetzt werden. Bevorzugt werden Spirooxazine der Farben Cyan (640 ± 10 nm), Magenta (510 ± 10 nm) und Yello (425 ± 10 nm) verwendet. Die Farbe einer Verbindung kann dabei durch geeignete Wahl der Substituenten gezielt eingestellt werden.

Einen erfindungsgemäß bevorzugten Anwendungsbereich der photochromen Verbindungen stellt die Verwendung als Druckfarbe dar. Die photochromen Verbindungen können dabei für alle Druckbereiche, bevorzugt für Schablonen-, Sieb-, Tampon-, Offset-Flexo- und Tiefdruck eingesetzt werden. Überraschenderweise sind die oben genannten photochromen Verbindungen zur Farbgebung im Druckbereich geeignet und führen zu hervorragenden Ergebnissen.

Zur Anwendung werden die photochromen Verbindungen in herkömmliche, handelsübliche Binder ohne UV-Schutz-Zusätze eingegeben. Es können dabei Binder jeder beliebigen Basis verwendet werden z. B. Marabu, K+E, Hartmann usw. Die Dispergierung kann mit bekannten technischen und chemischen Hilfsmitteln wie etwa Kugel- oder Walzeneinreibung oder Toluol durchgeführt werden.

Weiterhin bevorzugt ist die Verwendung der oben genannten photochromen Verbindungen für Farben oder/und Lacke. Eine photochrome Verbindung enthaltendes Farbpigment kann allen Klar- und Transparentlacken beigegeben werden, die keinen bzw. nur geringen UV-Schutz beinhalten. Weiterhin können Farben mit konventioneller Einfärbung modifiziert werden. Dazu wird einer Farbe zusätzlich zu dem darin enthaltenen konventionellen Farbstoff eine photochrome Verbindung zugesetzt. Nach UV-Bestrahlung kann die photochrome Verbindung den konventionellen Farbstoff überdecken oder vertiefen. Beispielsweise wird aus einem herkömmlichen gelben Lack durch UV-Bestrahlung ein dunkelroter. Zum Auftragen der Farbe oder/und Lacke können alle bekannten technischen Hilfsmittel wie Pinsel, Sprüh-, Spritz- und Tauchtechnik sowie Airbrush eingesetzt werden. Es finden sich zahlreiche Verwendungsmöglichkeiten im Freizeit- sowie Sicherheitsbereich.

Weiterhin werden die oben genannten photochromen Verbindungen erfindungsgemäß bevorzugt für Proof-Anwendungen, wie z. B. Toner, Tintenstrahl und Digitalproof eingesetzt. Konventionelle Farben und die photochromen Verbindungen sind dabei ineinander und nebeneinander mischbar. Es können konventionelle Farben auf Trocken-, Wasser-, Plastisolbasis sowie Tinten auf Ölbasis eingesetzt werden.

Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Verwendung ist die Verwendung der oben genannten photochromen Verbindungen in Masterbatchzusammensetzungen zum Zusatz für Kunststoffe jeder Art. Grundsätzlich lassen sich alle Kunststoffe mit den photochromen Verbindungen einfärben, ohne daß Festigkeit oder Flexibilität beeinträchtigt werden. Aus den eingefärbten Kunststoffen können vielfältige Produkte wie etwa Spielzeuge, Sportartikel, Luftmatratzen, Schirmbezüge, Abdeckfolien, Sicherheitsbekleidung und vieles mehr hergestellt werden.

Ein weiterer bevorzugter Anwendungsbereich betrifft Mittel zur Körper- und Schönheitspflege wie etwa Kosmetikprodukte. Insbesondere sind die photochromen Verbindungen als Farbgeber oder/und Farbvertiefer für Nagellacke, Lippenstift, Make-up und zur Haarfärbung geeignet. Es sind dabei alle Farben möglich.

Weiterhin ist die Verwendung für Textilien aller Art bevorzugt. Es kann dabei sowohl Textildruck als auch Einfärbung von Stoffen, Bekleidungsstücken, Web- und Strickgarn, Fäden, Schnüren und Seilen sowie von Planen, Segeln und Abdeckungen durchgeführt werden. Eine Einfärbung und Wechselwirkung der UV-sensitiven Farben funktioniert am besten auf farblosem Untergrund. Grundsätzlich sind alle Farben möglich.

Zur Verbesserung der Haltbarkeit der Reversibilität in den Textilien und um ein Auswaschen zu verhindern wird der Farbe beim Textildruck bevorzugt 1% handelsübliches Fixiermittel für Siebdruckfarben beigemischt. Vor dem Waschen wird empfohlen, daß Motiv bei 170°C auf der Rückseite zu bügeln. Ein Waschen der gefärbten Textilien ist problemlos bis 40°C möglich.

5 Ein weiterer bevorzugter Anwendungsbereich betrifft das Einfärben von Schmuck. Soweit es sich bei den Produkten um Kunststoffe handelt, wird wie oben bei den Masterbatch-Zusammensetzungen beschrieben vorgegangen. Es können aber auch andere Materialien wie Glas, Holz und Edelmetalle eingefärbt werden.

In allen oben beschriebenen Anwendungsgebieten können Additive zugefügt werden, um eine Dispersion der photochromen Verbindungen im jeweiligen Produkt zu verbessern. Geeignete Additive sind Dispergierhilfen, die beim Einmischen die Mischung nahezu glasklar und transparent wirken lassen.

10 Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiele

15 Beispiel 1

Herstellung einer Siebdruckfarbe

20 100 g photochromes Trockenpigment, welches zu 20% aus einer erfindungsgemäßen photochromen Verbindung und zu 80% aus Verdickungsstoffen wie z. B. Kalk besteht, wird mit 900 g handelsüblichem Binder ohne UV-Schutz vermischt. Dabei werden 1000 g einer für Siebdruck geeigneten Zusammensetzung erhalten.

Beispiel 2

25 Herstellung einer Offset-Flexo- bzw. Tiefdruckfarbe

1000 g Offset-Flexo- oder Tiefdruckfarbe werden mit 50 g einer Zusammensetzung bestehend aus 40% photochromer Verbindung und 60% Verdickungsstoff sowie mit 950 g handelsüblichem Binder ohne UV-Schutz gemischt. Der Verdickungsstoff dient dabei zur Erhöhung der Gramatur für eine einfachere Handhabung.

30 Beispiel 3

Herstellung eines Lackes

35 Zur Herstellung von 1000 g Lack werden 950 g handelsüblicher Transparent-Klarlack-Basis ohne UV-Schutz mit 50 g Trockenpigment welches 40% einer photochromen Verbindung enthält, gemischt. Es kann auch eine Transparent-Klarlack-Basis auf Wasserbasis eingesetzt werden.

40 Beispiel 4

Herstellung eines Trockentoners

Zu einem Trockentoner (Chromalin, Dupont) wird trockenes Farbpigment mit einem Anteil von 60% an photochromen Verbindungen gemischt. Der erhaltene Toner kann wie handelsübliche Chromalinfarbpigmente verarbeitet werden.

45 Beispiel 5

Herstellung von Tinte für Tintenstrahl-Geräte

50 Ein trockenes Farbpigment mit einem Anteil von 60% an photochromer Verbindung wird mit Wasser zur Tinte dispergiert. Die Anwendung erfolgt analog herkömmlicher Tinten wie z. B. "Iris" von der Firma Scitech. Es eine Auflösung von 180 dpi möglich.

55 Beispiel 6

Herstellung einer Masterbatch-Zusammensetzung

60 Um eine ausreichende farbliche Reversibilität (= mindestens 2000 UV-Stunden) zu erreichen werden pro 1000 g Masterbatch-Zusammensetzung 50 g Farbpigment mit einem Anteil von 10% an photochromen Verbindungen dispergiert. Die erhaltene Masterbatch-Zusammensetzung kann herkömmlich bei der Kunststoffherstellung eingesetzt werden.

Beispiel 7

Herstellung eines eingefärbten Nagellacks

65 1 g Trockenpigment bestehend aus 20% photochromer Verbindung und 80% Verdickungsstoffen bzw. Dispergierhilfen wird in 100 ml Nagellack eingerieben. Die Einreibung der Farbstoffe erfolgt in Basisklarlack für Fingernägel. Es ist aber auch möglichweiß oder eine helle Grundfarbe zu modifizieren. Bevorzugt wird bei dieser Anwendung

auf UV-Schutz verzichtet, um die UV-Sensitivität nicht zu verzögern oder aufzuheben.

Beispiel 8

5

Herstellung eines Haarfärbemittels

Kommerziell erhältlichem Haarfärbemittel, z. B. weißblond, kann eine photochrome Verbindung beigemischt werden, um beliebige Farben zu erzielen. Die Anwendung des Haarfärbemittels bleibt unverändert. Die beste Wirkung wird erzielt, wenn man bei der Einfärbung von sehr hellen, am besten weißen Haaren ausgeht. Um 10 cm² Haarfärbemittel zu erhalten, werden 8 cm³ handelsübliches Haarfärbemittel zusammen mit einem Farbstoff, bestehend aus 30% einer photochromen Verbindung und 70% Verdickungsmittel, z. B. Kalk, angerührt.

10

Beispiel 9

15

Herstellung von Lippenstiften

Auch hier wird durch Zumischung von photochromen Verbindung die Erzeugung beliebiger Farben ermöglicht. Ausgehend von einer farblosen Basismasse (= Pomade) kann eine photochrome Verbindung beigemischt werden, die dann bei UV-Bestrahlung farblich aktiv wird. Bei einer Schichtdicke von 0,5 mm kann eine Wechselwirkung von mehr als 12 UV-Stunden erreicht werden. Um 10 g Lippenstift zu erhalten, werden 9,5 g einer handelsüblichen Basismasse (= Pomade) mit 0,5 g eines Trockenpigments enthaltend 20% einer photochromen Verbindung und 80% Verdickungsstoffe wie z. B. Kalk vermischt.

20

Beispiel 10

25

Herstellung eines eingefärbten Make-ups

Handelsübliche Puder und Cremes können mit photochromen Verbindungen angereichert werden. Um ein gutes Ergebnis zu erzielen und um den natürlichen Hautton zu überdecken wird einer farblosen Basiscreme/Puder eine photochrome Verbindung beigemischt. 10 cm³ einer Creme/Puder-Zusammensetzung werden erhalten, in dem 8 cm³ einer handelsüblichen Basiscreme/Puder mit 2 cm³ eines Trockenpigments bestehend aus 20% einer photochromen Verbindung und 80% Verdickungsstoffen, z. B. Kalk vermischt werden.

30

Es können jedoch auch Puder/Cremes als Basis verwendet werden, die bereits eine hellere Einfärbung haben, um dann von einer dunkleren Farbe der photochromen Verbindung bei UV-Bestrahlung überdeckt zu werden.

35

Beispiel 11

Einfärbung von Textilien

40

Zum Einfärben von Kunstfasern, beispielsweise zum Einfärben von Web- und Strickgarnen, Fäden, Schnüren und Seilen, wird der farblose UV-sensible photochrome Farbstoff direkt der Kunststoffmasse beigemischt und kann bis 170°C problemlos verarbeitet bzw. gesponnen werden. Dazu werden in 1000 g Rohmasse zum Spinnen 100 g eines Farbpigments bestehend aus 20% photochromer Verbindung und 80% Verdickungsmittel bzw. Dispergierhilfen eindispersiert. Es ist auch möglich helle herkömmliche Einfärbungen mit dunkleren photochromen Verbindungen zu färben.

45

Gewebte Stoffe werden mit handelsüblichen Stofffärbemittel gefärbt, wobei die konventionelle Farbe gegen eine UV-sensitives Pigment ausgetauscht wird. 100 g Färbemittel werden etwa 30 g eines Pigments bestehend aus 20% photochromer Verbindung und 80% Verdickungsmittel bzw. Dispergierhilfe zugegeben. Die so eingefärbten gewebten Stoffe können problemlos bis 40°C gewaschen werden.

50

Beispiel 12

Herstellung von Modeschmuck

Hierbei wird durch Spiegelung der Eindruck erweckt, daß Silber zu Gold wird. Dies wird durch eine Masterbatch-Einfärbung von Kugeln erzielt, deren Oberfläche spiegellackiert ist. Die Seiten an denen auch die Bohrungen sind, sind vom Spiegellack ausgespart. Bei UV-Bestrahlung werden die gelben Seiten auf der Oberfläche reflektiert und es entsteht ein "Goldeindruck".

55

Ringe, Armreife, Ohrschmuck und anderer Schmuck werden aus transparentem Kunststoff angereichert mit UV-sensiblen Farbpigmenten hergestellt, ohne die Durchsicht zu verringern. Dadurch wird das Eingießen von Edelsteinen oder Edelmetallen (z. B. Silberspänen) möglich, was eine interessante Anwendungsvariante darstellt.

60

Patentansprüche

1. Verwendung einer photochromen Spirooxazin-Verbindung als Licht-sensitiver Farbstoff zur reversibel veränderlichen Farbgebung oder/und Farbvertiefung von Produkten, ausgewählt aus der Gruppe Textilien, Kunststoffe, Lacke, Farben, Mittel zur Körper- und Schönheitspflege, Druck und Proof, und Schmuck.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spirooxazin-Verbindung aus der Klasse der Spi-

65

ronaphtooxazine ausgewählt wird.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 für Druckfarben.

4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 für Farben oder/und Lacke.

5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 für Toner oder/und Tinte.

6. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 für eine Masterbatch-Zusammensetzung.

7. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 für Mittel zur Körper- und Schönheitspflege.

8. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 für Textilien.

9. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 für Schmuck.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65